

③

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294276

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-096685

(71)Applicant : TOMIYAMA PURE CHEMICAL  
INDUSTRIES LTD

(22)Date of filing : 02.04.1999

(72)Inventor : SUZUKI EMI  
WATANUKI YUSUKE  
ROKKAKU TAKAHIRO  
KOJIMA TETSUO  
UEDA SADA O  
NAKANO MINORU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent degradation in discharge characteristic at a high temperature and low temperature caused by reaction of a carbon material and a nonaqueous solvent by adding dimethyl sulfoxide and lithium borate tetrafluoride to a nonaqueous electrolyte of a secondary battery using a graphite carbon material as a negative electrode.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte for a secondary battery includes a nonaqueous solvent such as dimethyl sulfoxide, lithium borate tetrafluoride and ethylene carbonate and a lithium compound as an electrolyte. The concentration of respective components in the nonaqueous electrolyte is desirably 0.01 to 5 of the dimethyl sulfoxide and 0.01 to 5 of the lithium borate tetrafluoride in wt.%, and the lithium compound is desirably 0.3 to 2.0 mol/l. The dimethyl sulfoxide and the lithium borate tetrafluoride are added to restrain decomposition of the nonaqueous electrolyte in charge/discharge to improve discharge capacity. A graphitized material on which an interlayer distance between carbon and carbon is not more than 3.4 Å is desirable as a carbon material of a negative electrode.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-294276  
(P2000-294276A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テ-マ-ト\*(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-96685

(22) 出願日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(71) 出願人 000236953

富山薬品工業株式会社

東京都中央区日本橋本町一丁目2番6号

(72) 発明者 鈴木 江美

埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬品工業株式会社志木工場内

(72) 発明者 綿貫 祐介

埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬品工業株式会社志木工場内

(74) 代理人 100085039

弁理士 佐藤 良博 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極活物質である炭素材料とリチウム二次電池用非水電解液中の特に非水溶媒との間の反応に起因する高温及び低温時の放電特性の低下を防止することができる技術を提供し、又、炭酸エステル類をはじめとする非水溶媒使用による電池の膨れという問題を解消できる技術を提供する。

【解決手段】 Liのドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池用で非水溶媒を含有してなる非水電解液において、示性式 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO で示されるジメチルスルホキシドと四フッ化ホウ酸リチウムとを添加してなる二次電池用非水電解液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liのドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池用非水溶媒を含有してなる非水電解液において、示性式  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  で示されるジメチルスルホキシドと四フッ化ホウ酸リチウムとを添加してなることを特徴とする二次電池用非水電解液。

【請求項2】 二次電池用非水電解液中の請求項1に記載のジメチルスルホキシドの濃度が0.01～5重量%、四フッ化ホウ酸リチウムの濃度が0.01～5重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池用非水電解液の改良技術に関し、特に、炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池における当該負極と非水電解液中の非水溶媒との反応に起因する高温での膨れ現象及び放電特性の低下を防止することができる技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ(VTR)、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電源として、特に、従来のニッケル-カドミウム(Ni-Cd)二次電池や鉛二次電池に比べ軽量で高容量且つ高エネルギー密度のリチウム二次電池が注目されている。

【0003】 従来より、リチウム二次電池の非水電解液の電解質としては、主としてLiPF<sub>6</sub>が使用されている。また、非水溶媒としては、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(MEC)、炭酸ジエチル(DEC)、酢酸エチル(EA)、プロピオン酸メチル(MPR)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)等が用いられている。

【0004】 しかしながら、炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池において、当該負極活物質である炭素材料と上記リチウム二次電池用非水電解液との間で反応が起こり、その反応生成物が電極表面に被膜となって付着し、その被膜が電池特性に大きく影響を与えている。又、非水溶媒の炭酸エステル類にあつては、中でも、環状の炭酸エチレン(EC)や炭酸プロピレン(PC)は、融点や粘性率が高く、又、直鎖状の炭酸エステル類である炭酸ジメチル(DMC)あるいは炭酸ジエチル(DEC)は、誘電率が低かったりして、電解液の導電率が小さく、高出力な二次電池として要求される十分な急速充電特性あるいは低温放電特性が得られ難かったり、更には、当該炭酸エステル類は、二次電池の充電放電時あるいは高温下での保存中に、分解により炭酸ガスやオレフィンガスを生成する為、内圧が上昇し、電池が

膨れるという問題もあった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来技術の有する欠点を解消できる技術を提供することを目的としたものである。即ち、本発明は、負極活物質である炭素材料とリチウム二次電池用非水電解液中の特に非水溶媒との間の反応に起因する高温及び低温時の放電特性の低下を防止することができる技術を提供することを目的としたものである。又、本発明は、炭酸エステル類をはじめとする非水溶媒使用による電池の膨れという問題を解消できる技術を提供することを目的としたものである。更に又、本発明は、非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液を、炭素材料よりなる負極を有する二次電池において使用できるようにする技術を提供することを目的としたものである。本発明の前記ならびにそのほかの目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面からもあきらかになるであろう。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述の目的を達成する為、鋭意研究した結果、二次電池の非水電解液に、示性式  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  で示されるジメチルスルホキシドと四フッ化ホウ酸リチウムとを添加することにより、特に、これらを特定量添加することにより、充電放電における非水電解液の分解を抑制し、又、放電容量を向上させ、電池の膨れを改善でき、更には、炭素負極特に黒鉛負極を有してなる二次電池に適用できることを見出し、それに基づき本発明を完成するに至った。本発明は、Liのドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池用非水溶媒を含有してなる非水電解液において、示性式  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  で示されるジメチルスルホキシドと四フッ化ホウ酸リチウムとを添加してなることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。又、その好ましい実施態様として、当該二次電池用非水電解液における前記ジメチルスルホキシドの濃度が0.01～5重量%、四フッ化ホウ酸リチウムの濃度が0.01～5重量%であることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明において使用される非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(MEC)、炭酸ジエチル(DEC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、酢酸エチル(EA)、プロピオン酸メチル(MPR)、プロピオン酸エチル(EPR)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、テトラヒドロフラン(THF)等従来より二次電池用非水電解液において用いられているよう

な溶媒を使用することができ、これらは二種以上を混合して用いてもよい。

【0009】本発明の二次電池用非水電解液においては、電解質としてリチウム化合物を使用する。これにより、本電解質はリチウム二次電池の電解液として特に有用となる。このようなリチウム化合物としては、従来のリチウム二次電池において用いられているものを使用することができる。 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等を可以使用する。電解質であるリチウム化合物の二次電池用非水電解液中での濃度は、導電率の点等から 0.1~3.0mol/リットル、好ましくは 0.3~2.0mol/リットルとする

とよい。

【0010】本発明においては、示性式  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  で示されるジメチルスルホキシドと示性式  $\text{LiBF}_4$  で示される四フッ化ホウ酸リチウムとを添加する。

【0011】上記ジメチルスルホキシド  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  の非水電解液中での濃度は、0.01~5重量%であることが好ましい。0.01重量%未満では、充電放電における非水電解液の分解を抑制し、又、放電容量を向上させ、電池の膨れを改善できる効果が充分でなく、一方、5重量%を超えても、当該効果が飽和し、逆に電池容量が低下する傾向にある。

【0012】上記四フッ化ホウ酸リチウム  $[\text{LiBF}_4]$  の非水電解液中での濃度は、0.01~5重量%が好ましい。0.001重量%未満では、充電放電における非水電解液の分解を抑制し、又、放電容量を向上させ、電池の膨れを改善できる効果が充分でなく、一方、5重量%を超えても、当該効果が飽和し、逆に電池容量が低下する傾向にある。

【0013】本発明の二次電池用非水電解液は、例えば、非水溶媒を攪拌しながら、その中に電解質を溶解させ、上記ジメチルスルホキシドと四フッ化ホウ酸リチウムとを添加して溶解させることにより製造することができる。

【0014】本発明の二次電池用非水電解液は、リチウム化合物を電解質とする非水系二次電池で、 $\text{Li}$  のドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池に適用される。特に、炭素-炭素間の層間距離が 3.4Å 以下の黒鉛系炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池に適用することができる。前述のように、上記二次電池の非水電解液に、示性式  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  で示されるジメチルスルホキシドと四フッ化ホウ酸リチウムとを添加することにより、特に、これらを特定量添加することにより、充電放電における非水電解液の分解を抑制し、又、放電容量を向上させ、電池の膨れを改善でき、更には、上記炭素負極特に黒鉛負極を有してなる二次電池に適用できる。上記  $\text{Li}$  のドーブおよび脱ドーブは、例えば、リチウム金属、リチウム合金または

リチウムイオンにより行なうことができる。ここで、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金を例示することができる。負極を構成する炭素材料には、例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられるが、当該炭素材料は、黒鉛化したものであることが必要であり、その炭素-炭素間の層間距離は、本発明の目的達成の上からは、3.4Å（オングストローム）以下であることが好ましい。

【0015】一方、正極は、充放電が可能な種々の材料から形成することができる。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などの  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （ここで、 $\text{M}$  は一種以上の遷移金属であり、 $x$  は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0.05 \leq x \leq 1.20$  である）で表される、リチウムと一種以上の遷移金属との複合酸化物や、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$  などの遷移元素のカルコゲナイトあるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。

【0016】本発明の二次電池用非水電解液を使用した二次電池の形状については特に限定されることはなく、ボタン型、円筒型、角型、コイン型等の種々の形状にすることができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に説明する。

【0018】実施例 1. 当該実施例で用いた非水電解液二次電池につき、図 1 に基づいて説明する。図 1 に示すごとく、本例の非水電解液二次電池 1 は、正極 2 と負極 3 とセパレータ 4 と非水電解液 5 とボタン型電池容器 6 と正極側集電体 7 と負極側集電体 8 とガasket 9 とを有してなる。上記正極 2 としては、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質とする合剤をペレット状に加圧成形した成形品を使用した。また、負極 3 としては、炭素-炭素間の層間距離が 3.3Å の黒鉛を負極活物質担体とした合剤をペレット状に加圧成形した成形品を使用した。非水電解液 5 には、炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) との混合溶媒（容量比 2:3）に、 $\text{LiPF}_6$  からなる電解質を濃度 1mol/リットルにて含有させ、さらに、ジメチルスルホキシドを 0.05%、四フッ化ホウ酸リチウムを 0.2% 含有させてなる溶液を使用した。上記セパレータ 4 にはポリプロピレン製の不織布よりなるセパレータを用いた。また、正極側集電体 7 はステンレス鋼により構成し、一方、負極側集電体 8 はニッケルエキスパンドメタルにより構成した。さらに、前記電池容器 6 はステンレス鋼より構成し、その正極缶と負極缶をポリプロピレンのガasket 9 により固定した。以上のようにして作製した電池について、電池容量、電

池の膨れ、高温放電時の電池容量を調べた。尚、充電は定電流法とし、上限電圧を4.2V、定電流での電流密度を0.60(0.2C) mA/cm<sup>2</sup>に設定し、放電は、電流密度を0.60(0.2C) mA/cm<sup>2</sup>の定電流で行ない、終止電圧は2.7Vとした。通常充放電は20℃で100サイクル行ない、100サイクル目の放電容量で評価した。高温時の電池容量は45℃に電池を放置し、0.5Cの電流密度で充放電を100サイクル実施し、電池容量の比較により評価した。又、電池の膨れは、充電した電池を90℃の環境下に100時間放置した後、電池の厚さをマイクロメータを用いて測定して評価した。

【0019】実施例2. 実施例1においてジメチルスルホキシドの含有量を0.1%に、又、四フッ化ホウ酸リチウムの含有量を0.4%に変えた以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量、電池の膨れを調べた。

【0020】実施例3. 実施例1において炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)との混合溶媒の容量比を1:1にに変えた以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量、電池の膨れを調べた。

【0021】実施例4. 実施例3においてジメチルスルホキシドの含有量を0.1%に、又、四フッ化ホウ酸リチウムの含有量を0.4%に変えた以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量、電池の膨れを調べた。

【0022】比較例1. 実施例1においてジメチルスルホキシド及び四フッ化ホウ酸リチウムを添加しなかった以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量、電池の膨れを調べた。

【0023】比較例2. 実施例3において、ジメチルスルホキシド及び四フッ化ホウ酸リチウムを添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量、電池の膨れを調べた。

【0024】以上の結果を、表1に示す。

【0025】

【表1】

項目 例 No.	20℃充放電時の 電池容量 (mAh)	45℃充放電時の 電池容量 (mAh)	60℃、100時間放置 後の電池の厚さ変化 (mm)
実施例 1	2.82	1.44	0.06
実施例 2	2.84	1.42	0.08
実施例 3	2.82	1.40	0.06
実施例 4	2.86	1.38	0.04
比較例 1	2.50	1.10	0.82
比較例 2	2.52	1.08	0.78

【0026】表1に示すように、本発明のジメチルスルホキシド及び四フッ化ホウ酸リチウムを添加した電解液(実施例1~4)は、100サイクル目の放電容量、及び高温放電時の電池容量の全てにおいて、当該ジメチルスルホキシド及び四フッ化ホウ酸リチウムを加えなかった電解液(比較例1、比較例2)に比較して、増加が見られ、効果があることが判る。又、ジメチルスルホキシド及び四フッ化ホウ酸リチウムを添加した電解液(実施例1~4)は、90℃、100時間放置後の電池の厚さにおいて、当該ジメチルスルホキシド及び四フッ化ホウ酸リチウムを加えていない電解液(比較例1、比較例2)に比較して、殆んど変化が見られず、効果があることが判る。

【0027】以上本発明者によってなされた発明を実施例にもとずき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。例えば、上記実施例では、電池の形状はボタン型で説明を行なったが、これに限定されるものではなく、他の角型、円筒型、コイン型等であっても同様の効果を得ることが出来る。

【0028】

【発明の効果】本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、下記のとおりである。すなわち、本発明によれば、次のような利点がある。

(1) 負極活物質である炭素材料とリチウム二次電池用非水電解液中の特に非水溶媒との間の反応に起因する高温及び低温時の放電特性の低下を防止することができる。

(2) 二次電池用非水電解液において、非水溶媒使用による分解ガスの発生を抑制し電池の膨れ防止を果すことができる。

(3) 非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液を、特定の炭素材料よりなる負極を有する二次電池において使用できるようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例に係る非水電解液二次電池の一例断面図である。

【符号の説明】

50 1…非水電解液二次電池

2…正極  
3…負極  
4…セパレータ  
5…非水電解液

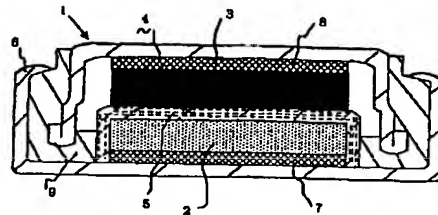
\* 6…ボタン型電池容器

7…正極側集電体

8…負極側集電体

\* 9…ガスケット

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 六角 隆広  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内  
(72)発明者 小島 哲雄  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内  
(72)発明者 上田 定夫  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内

(72)発明者 中野 稔  
埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
品工業株式会社志木工場内  
Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AJ14 AK02 AK03  
AK05 AK16 AL06 AL07 AL12  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 BJ03 DJ09 EJ07 EJ11  
HJ01 HJ10